

励起状態の水素原子移動反応・電子移動反応- 反応収率と逆移動速度によぼす重原子置換効果-

著者	星 正人
号	1017
発行年	1987
URL	http://hdl.handle.net/10097/24868

氏名・（本籍）	ほし 星	まさ 正	と 人
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	理博第	1 0 1 7	号
学位授与年月日	昭 和 62 年	3 月	25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 号第 1 項該当		
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化 学 専攻		
学 位 論 文 題 目	励起状態の水素原子移動反応・電子移動反応 ー反応収率と逆移動速度におよぼす重原子置換効果ー		
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 中 川 一 朗		
	教 授 伊 藤 光 男	教 授 安 積 分	助 教 授 國 分 男 徹 決

論 文 目 次

- 1 序 論
- 2 実 験
- 3 励起ベンゾ〔h〕キノリン・フェノール，ハロゲン化フェノール系の水素原子移動反応
- 4 励起 6－ブロモ－2－ナフトール・ピリジン系の水素原子移動反応
- 5 9－アントラセンカルボニトリルの 2－ナフトールによる蛍光消光
- 6 励起状態におけるシアノ基の水素結合相互作用
ー励起カルバゾール・励起 2－ナフトールのベンゾニトリルによる消光ー
- 7 三重項アクリフラビンの電子移動反応

論文内容要旨

1 序 論

この論文の目的は、励起状態の基本的な二分子反応—非極性溶媒中の水素原子移動反応と極性溶媒中の電子移動反応—の反応機構の解明である。

水素原子移動反応、電子移動反応の反応収率—消光される励起分子のうち反応によりフリーラジカルを生成する割合—は、励起一重項状態では小さく、三重項状態では1に近い値である。励起分子のスピン多重度と反応の関係について考察するため、励起分子または消光剤をハロゲン置換した系で反応収率・ラジカルの2次の減衰速度定数がどう変化するかを調べた。その結果、水素原子移動反応と電子移動反応に類似の重原子効果—三重項状態の反応収率の低下・ラジカルの減衰速度定数の増加—がみられ、2つの反応が似た機構で起こっていることが示された。

また、2-ナフトール・ピリジン系のような陽子供与体・受容体がともに π -電子系をもつ水素結合体は、速い無輻射過程が存在する。動的蛍光消光は水素原子移動反応と水素結合体形成の競争過程とみることができる。今回、陽子受容体としてシアノ基をもつ分子を用いた。シアノ基は陽子受容体としての能力が低く、水素結合体は形成されるが水素原子移動は起こらない。これらの系の励起状態の消光を2-ナフトール・ピリジン系等の消光と比較することは、水素結合体に特異的な失活の機構を考える上で重要である。

2 実 験

反応収率等の測定には、排気溶液に対して吸収・蛍光を同時に測定する閃光法を用いた。閃光照射中の蛍光強度時間積分により励起分子の光吸収量が考慮される。

3 励起ベンゾ[h]キノリン・フェノール、ハロゲン化フェノール系の水素原子移動反応

三重項状態の反応収率と生成したラジカルの2次の減衰速度定数に重原子置換効果がみられる：重原子導入にともない、反応収率は低下しラジカルの減衰速度定数は増加する。臭素置換位置がオルト・メタ・パラで反応収率・ラジカルの減衰速度定数が異なる。反応収率が小さい系ではラジカルの減衰速度定数が大きい。これらの結果は、三重項、一重項ラジカル対間の項間交差が重原子置換により増強されることを示す。三重項ラジカル対の項間交差の速度は atomic spin-orbit coupling constant の2乗に比例する。これは、項間交差がスピナー軌道相互作用によるものであることを示している。

励起一重項状態の反応収率には顕著な重原子効果はみられない。

4 励起6-ブロモ-2-ナフトール・ピリジン系の水素原子移動反応

励起一重項6-ブロモ-2-ナフトール・ピリジン水素結合体は反応収率0.2で水素原子移動反応がみられる。これまでに、励起一重項水素結合体が水素原子移動反応により失活する例はな

く、蛍光体に重原子置換するとその反応性は大きく変化する。

三重項消光については、ベンゾ〔h〕キノリン・ハロゲン化フェノール系と同様の効果－2-ナフトール・ピリジン系に比較して反応率は低下しラジカルの減衰速度定数は増加する－がみられた。三重項ベンゾ〔h〕キノリン・フェノール、ハロゲン化フェノール系と同様の機構－重原子置換によるラジカル対の項間交差の増強－で説明される。

5 9-アントラセンカルボニトリルの2-ナフトールによる蛍光消光

9-アントラセンカルボニトリル・2-ナフトール、2-メトキシナフタレン系は、蛍光は消光されるが、三重項消光は起こらない。この系では水素原子移動反応はみられないが退色反応が起こる。消光剤を臭素置換すると蛍光消光にともなう三重項生成の過程が増強される。退色反応・三重項増強は exciplex から起こり、消光剤が2-ナフトール、6-ブロモ-2-ナフトールの場合には水素結合体形成による失活と exciplex 形成とが競争すると考える。

6 励起状態におけるシアノ基の水素結合相互作用

－励起カルバゾール・励起2-ナフトールのベンゾニトリルによる消光－

カルバゾール、2-ナフトールの励起－三重項はベンゾニトリル、4-ピリジンカルボニトリルにより消光される。三重項消光はベンゾニトリル系で起こり難いが、4-ピリジンカルボニトリル系では拡散律速に近い速度定数で水素原子移動反応が起こる。ベンゾニトリルのシアノ基には水素原子が移動し難く、4-ピリジンカルボニトリルでは環内の窒素に移動する。蛍光消光はベンゾニトリル系でも起こり、ベンゾニトリルが陽子受容体になることを示す。蛍光消光はわずかに陽子が動けば起こりうるが、三重項消光にはフリーラジカルへの解離－電子と陽子の完全な移動－が必要である。

また、カルバゾール・ベンゾニトリル系では、ベンゾニトリル濃度が1 M以上で水素原子移動反応が起こる。1 M以下では蛍光は消光されるが反応はみられない。ベンゾニトリル添加による溶媒の誘電率の増加が反応の原因であり、電子移動反応の自由エネルギー変化が0付近からラジカルの生成がみられる。この反応は電子移動に続く陽子移動と考えられ、ベンゾニトリルへの陽子付加は水素原子移動反応の自由エネルギー変化の安定化に寄与しないことを示す。

7 三重項アクリフラビンの電子移動反応

Steiner と Winter は、三重項チオニン・ハロゲン化アニリン系の電子移動反応の研究から重原子導入にともない電子移動反応の反応率が低下することを見つけ、この原因を triplet exciplex から基底状態への項間交差の増強に求めた。ところで、水素原子移動反応で見られたような逆移動速度定数に重原子効果が見られるなら、分光学的にはその存在が確認されていない triplet exciplex を経由する反応機構は、その見直しが必要である。すなわち、ラジカル対からの項間交差を考えた方が妥当であろう。Steiner らの系では、反応により生成したラジカルがプロトン

付加体となるようにpHを設定しているので逆移動速度の議論はできない：プロトン付加体は長寿命である。

今回、三重項アクリフラビン・アニリン，ハロゲン化アニリンの電子移動反応を調べた。その結果，水素原子移動と同様の重原子効果が逆移動速度定数に見られた。これは，重原子置換によりラジカル対の項間交差が増強されることを示す。

また，N，N-ジメチルアニリン，1-ナフチルアミン系では消光剤を重原子置換しても反応収率・ラジカルの減衰速度に大きな変化はない。これは，一重項ラジカル対から逆電子移動反応に反応の自由エネルギー変化 ΔG 依存性があるためと考える。

CIDNP，CIDEF，光化学反応の磁場効果等の研究で考えられているラジカル対は，2つの不対電子の距離が大きく，相互作用はほとんどないものである。このため，ラジカル対の項間交差は超微細相互作用が主要な機構である。今回，水素原子移動反応・電子移動反応で得られた結果は，ラジカル対のスピン-軌道相互作用の存在を示唆する。ラジカル対は不対電子の距離は大きく変化し，その寿命の間には非常に接近した状態になると推測する。

論文審査の結果の要旨

励起状態における非極性溶媒中の水素原子移動反応と極性溶媒中の電子移動反応は基本的な反応であるが、反応機構については不明な点が多い。提出者は多数の供与体、受容体の組について系統的、定量的な研究をした。

三重項ベンゾ[h]キノリンへのフェノールからの水素原子移動反応が調べられた。三重項の消光はフェノールにハロゲン置換すると増強される。しかしオルト置換体は分子内水素結合のため消光能が低下する。水素原子移動反応収率は無置換フェノールでは1であったものが明らかに低下する。収率はスピナー軌道相互作用の大きさに比例して減少するという興味ある結果が得られた。これは水素原子移動反応が電子移動反応と類似の機構で起ることを示している。

三重項アクリフラビンの電子移動反応の重原子効果が調べられ、電子供与体に重原子を含む場合にはラジカル収率が低下することが確認された。

ベンゾ[h]キノリンの蛍光消光が研究され三重項の消光、反応と比較された。励起一重項の失活はフェノールとの水素結合体形成が主な過程であり拡散律速で起る。水素原子移動は起らないか、起っても収率は小さいことが示された。

蛍光体に重原子を含む場合として6-ブロモ-2-ナフトールを用いて、ピリジンあるいはベンゾニトリルを消光剤とした系を研究した。ベンゾニトリルとの水素結合体は完全消光とはならないし、水素移動反応は一重項、三重項ともに起らない。シアノ基を陽子受容体とする研究例は極めて少ない。ピリジンとの水素結合体は完全消光となる。水素原子移動の反応収率は、三重項状態では動的なものが母体2-ナフトールより減少するが、水素結合体では母体より大きくほぼ1になる。一重項状態では動的な過程はなく、水素結合体では0.2の収率で起る。これは励起一重項状態のピリジンとの水素結合体が反応する唯一の例である。

多くの系について励起状態の水素原子移動反応、電子移動反応に重原子効果が存在することが確実になった。

このように本論文は多くの新知見を含み、励起分子の失活という光化学の広い分野への貢献は大きく、提出者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって星正人提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。